

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2966539号

(45) 発行日 平成11年(1999)10月25日

(24) 登録日 平成11年(1999) 8月13日

(51) Int. Cl. ⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

C08F 2/10

C08F 2/10

2/44

2/44

Z

請求項の数 3 (全10頁)

(21) 出願番号 特願平3-16293

(22) 出願日 平成3年(1991)2月7日

(65) 公開番号 特開平4-255701

(43) 公開日 平成4年(1992)9月10日

審査請求日 平成9年(1997)4月18日

(73) 特許権者 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 木村 和正

大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社 中央研究所内

(72) 発明者 岡本 功一

大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社 中央研究所内

(72) 発明者 角永 憲資

大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社 中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 松本 武彦

審査官 油科 壮一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含水ゲル状重合体の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合により含水ゲル状重合体となる水溶性エチレン性不飽和単量体と架橋剤を含んでなる重合性単量体の水溶液を回転腕または攪拌翼を有する反応容器内で重合の進行に伴い生成する含水ゲル状重合体を該回転腕または攪拌翼の回転により生じる剪断力によって細

2

分化しながら重合する方法において、数1で定義されたHの値が0.0005～1.0の範囲となる剪断条件下で重合することを特徴とする含水ゲル状重合体の製造方法。

【数1】

3

4

$$n = L_i / 2\pi$$

$$H = (1/W) \sum_{i=1} \int_0^{2\pi} \int_0^L (R_i(z_i))^2 (N_i)^2 / C_i(z_i, \theta_i) d\theta_i dz_i$$

W: 単量体水溶液の仕込量 [kg]

n: 回転腕または攪拌翼の付設された回転軸の数 [-]

回転腕または攪拌翼の付設された回転軸のついている反応容器内壁を原点、
回転軸を Z 軸とし、半径方向を r、角度を θ とする円筒座標系を考えて、

z_i : i 番目の回転軸のある点の位置を表すもの [m]

θ_i : i 番目の回転軸の位置 z_i における回転腕または攪拌翼の先端の角度
[rad]

$R_i(z_i)$: i 番目の回転軸の位置 z_i における回転腕または攪拌翼の先端が
反応容器内で回転軸と直行しない反応容器内壁に接近して動く
回転半径 [m]

L_i : i 番目の回転軸に付設された回転腕または攪拌翼の先端が反応容器内
で回転軸と直行しない反応容器内壁に接近して動くことにより剪断が
おこなわれる回転腕または攪拌翼の先端の幅 [m]

N_i : i 番目の回転軸の回転数 [rps]

$C_i(z_i, \theta_i)$: i 番目の回転軸の位置 z_i において、i 番目の回転軸に付設
されている回転腕または攪拌翼の先端が反応容器内で回転
軸と直行しない反応容器内壁に接近して動く際に、回転腕
または攪拌翼の先端の位置が角度 θ_i の方向にある時の回転
腕または攪拌翼の先端と反応容器内壁との間隙 [m]

【請求項 2】 単量体の水溶液を減圧下で重合する請求
項 1 記載の含水ゲル状重合体の製造方法。

【請求項 3】 単量体の水溶液を親水性繊維の存在下で 30
重合する請求項 1 記載の含水ゲル状重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は含水ゲル状重合体の製造
方法に関するものである。更に詳しくは、重合により含
水ゲル状重合体となる単量体を水溶液重合して、含水ゲ
ル状重合体を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術およびその課題】 従来、重合により含水ゲ
ル状重合体となる水溶性エチレン性不飽和単量体を重合 40
させて含水ゲル状重合体を得る方法としては、単量体水
溶液を疎水性有機溶媒中で逆相乳化または逆相懸濁させ
て重合する方法や単量体水溶液を注型重合する方法など
が知られている。

【0003】 しかしながら、逆相乳化重合法や逆相懸濁
重合法では多量の有機溶媒を用いるため、防災上危険で
あり、また作業員に対する毒性の問題も生じる。さらに
得られる含水ゲル状重合体は粒子径が非常に小さく微粉
量の多いものであるため、取り扱いにくく、乾燥された
ものは粉塵の発生等の問題もあった。

【0004】 一方、単量体水溶液を注型重合する方法で
は、有機溶媒を用いない点で前者よりも優れているが、
重合中の反応熱を除去するために特殊な重合装置が必要
になる。さらに乾燥された重合体を得るために、重合に
より生成した含水ゲル状重合体をそのまま乾燥したの
では効率が悪いので、機械的に細分化して表面積を増大
させて乾燥する必要がある。含水ゲル状重合体を細分化
する方法としては、切断や押し出し等の方法があるが、い
ずれの場合も含水ゲル状重合体が強いゴム状弾性を有す
るため、うまく細分化できなかつたり、多大のエネルギ
ーを要したり等の問題があった。

【0005】 上記問題を解決するために、本発明者ら
は、回転攪拌軸を有する容器内で重合の進行に伴い生成
する含水ゲル状重合体を該攪拌軸の回転により生じる剪
断力によって細分化しながら水溶液重合する方法（特開
昭 57-34101 号、特開昭 60-55002 号）を
提案した。これらの方法は、有機溶媒を用いない点で逆
相乳化重合法や逆相懸濁重合法よりも優れ、さらに重合
の進行に伴い生成する含水ゲル状重合体表面からの水分
の蒸発により、反応熱を容易に除去し、重合反応の終了
時に含水ゲル状重合体の粒子が一挙に得られるという特
徴を有している。

50 【0006】 しかしながら、この方法においても、重合

5

後の容器から排出される含水ゲル状重合体粒子には粗粒が多く含まれている場合があった。粒径が大きいと粒子の中心まで乾燥するのに時間がかかるので、製品に未乾燥の粒子が含まれる場合があった。未乾燥の粒子はゴム状の弾性を示すため、粉碎時の負荷が大きくなるばかりではなく、ひどい場合は粉碎できなくなるという問題を生じることがあった。また、乾燥時間を長くすると、粉碎時に発生する微粉の量が増大し、環境衛生上好ましくなかった。さらに、含水ゲル状重合体が吸水性樹脂の場合、微粉の量が増大すると、環境衛生上の問題が生じるばかりでなく、吸水時にいわゆる「ママコ」になりやすく、吸水速度が小さく、品質を低下させてしまうことにもなった。

【0007】

【課題を解決するための手段および作用】本発明は上記

$$n \quad L_i \quad 2\pi$$

$$H = (1/W) \sum_{i=1}^n \int_0^{L_i} \int_0^{2\pi} (R_i(z_i))^2 (N_i)^2 / C_i(z_i, \theta_i) d\theta_i dz_i$$

W: 単量体水溶液の仕込量 [kg]

n: 回転腕または攪拌翼の付設された回転軸の数 [-]

回転腕または攪拌翼の付設された回転軸のついている反応容器内壁を原点、

回転軸をZ軸とし、半径方向をr、角度をθとする円筒座標系を考えて、

z_i: i番目の回転軸のある点の位置を表すもの [m]

θ_i: i番目の回転軸の位置z_iにおける回転腕または攪拌翼の先端の角度

[rad]

R_i(z_i): i番目の回転軸の位置z_iにおける回転腕または攪拌翼の先端が

反応容器内で回転軸と直行しない反応容器内壁に接近して動く

回転半径 [m]

L_i: i番目の回転軸に付設された回転腕または攪拌翼の先端が反応容器内

で回転軸と直行しない反応容器内壁に接近して動くことにより剪断が

おこなわれる回転腕または攪拌翼の先端の幅 [m]

N_i: i番目の回転軸の回転数 [rps]

C_i(z_i, θ_i): i番目の回転軸の位置z_iにおいて、i番目の回転軸に付設

されている回転腕または攪拌翼の先端が反応容器内で回転

軸と直行しない反応容器内壁に接近して動く際に、回転腕

または攪拌翼の先端の位置が角度θ_iの方向にある時の回転

腕または攪拌翼の先端と反応容器内壁との間隙 [m]

6

実情に鑑みなされたものであり、上記問題点は本発明の提供する含水ゲル状重合体の製造方法によって解決されるに至った。

【0008】即ち本発明は、重合により含水ゲル状重合体となる水溶性エチレン性不飽和単量体と架橋剤を含んでなる重合性単量体の水溶液を回転腕または攪拌翼を有する反応容器内で重合の進行に伴い生成する含水ゲル状重合体を該回転腕または攪拌翼の回転により生じる剪断力によって細分化しながら重合する方法において、数1で定義されたHの値が0.0005～1.0の範囲となる剪断条件下で重合することの特徴とする含水ゲル状重合体の製造方法に関するものである。

【0009】

【数1】

【0010】ここにおいて、Wは単量体水溶液の仕込量 [kg] であって、バッチ重合の時は初期仕込量に相当し、連続重合の時はモノマー水溶液供給速度 [kg/sec] と滞留時間 [sec] の積で与えられるものである。通常は1～5000の値であり、1未満では含水ゲル状重合体の生産性が著しく低く、また5000を越える場合では極めて大きな反応容器が必要になるばかりではなく、重合反応の制御が難しくなる。

【0011】nは回転腕または攪拌翼の付設された回転軸の数 [-] であって、通常は1～10の値である。重合の進行に伴い生成する含水ゲル状重合体を細分化するために最少1は必要であり、10を越える場合は回転軸を有する反応容器の構造が複雑となり、コストが高くなったり、洗浄等がしにくくなったりする。

【0012】回転腕または攪拌翼の付設された回転軸のついている反応容器内壁を原点（ただし、該回転軸が相

7

に対する複数の反応容器内壁についている場合は一方の反応容器内壁を原点とする)、回転軸をZ軸とし、半径方向をr、角度を θ とする円筒座標系を考えた時、回転腕または攪拌翼の先端は(r, θ , z)で表すことができる。

【0013】 z_i はi番目の回転軸のある点の位置を表すもの[m]であって、通常0~10の値である。10を越える場合は回転軸を有する反応容器が極めて長いものとなり、反応容器の強度や設置場所等に問題を生じる場合がある。

【0014】 θ_i はi番目の回転軸の位置 z_i における回転腕または攪拌翼の先端の角度[rad]であって、0~ 2π の値である。

【0015】 $R_i(z_i)$ はi番目の回転軸の位置 z_i における回転腕または攪拌翼の先端が反応容器内で回転軸と直行しない反応容器内壁に接近して動く時の回転半径[m]であって、通常0.01~2の値である。0.01未満の場合は、重合の進行に伴い生成する含水ゲル状重合体が回転腕または攪拌翼で細分化されにくく、また2を越える場合は回転腕または攪拌翼を回転させるのに多大なエネルギーが必要となるばかりでなく、極めて大きな反応容器が必要になり重合反応の制御も難しくなる。

【0016】 L_i はi番目の回転軸に付設されている回転腕または攪拌翼の先端が反応容器内で回転軸と直行しない反応容器内壁に接近して動くことにより剪断がおこなわれる回転腕または攪拌翼の先端の幅[m]であって、複数の回転腕または攪拌翼が回転軸に付設されている場合はそれらの先端幅の和をもって表され、通常0.001~10の値である。0.001未満の場合は、重合の進行に伴い生成する含水ゲル状重合体を細分化する剪断部分が著しく小さくなり、含水ゲル状重合体が細分化されにくくなる。また10を越える場合は、回転腕または攪拌翼を有する反応容器が極めて長いものとなり、反応容器の強度や設置場所等に問題を生じる場合がある。

【0017】 N_i はi番目の回転軸の回転数[rps]であって、通常0.01~10の値である。0.01未満の場合は、重合の進行に伴い生成する含水ゲル状重合

$$H = (1/W) \sum_{i=1}^n \phi (R_i)^3 (N_i)^2 L_i / C_i$$

$$i=1$$

ϕ : C_i が十分に小さい状態を保持して回転腕が動く角度、すなわち有効な

剪断力が生じる角度

なお、その他の記号の意味は数1における記号の意味と同じである。

【0023】本発明の製造方法によれば、容器から排出される含水ゲル状重合体は粗粒の含量の極めて少ないものとなる。粗粒が減少することで、乾燥時間が短縮さ

8

体が細分化されにくくなる。また10を越える場合は高速回転となり、多大のエネルギーを必要とするばかりでなく、それに見合った効果が得られず、さらに得られる製品たとえば吸水性樹脂の性能を低下させる場合がある。

【0018】 $C_i(z_i, \theta_i)$ はi番目の回転軸の位置 z_i においてi番目の回転軸に付設されている回転腕または攪拌翼の先端が反応容器内で回転軸と直行しない反応容器内壁に接近して動く際に、回転腕または攪拌翼の先端の位置が角度 θ_i の方向にある時の回転腕または攪拌翼の先端と反応容器内壁との間隙[m]であって、通常0.0001~0.05の値である。0.0001未満の場合は、重合の進行に伴い生成する含水ゲル状重合体が容器壁と回転腕の間隙に噛み込み難くなり、含水ゲル状重合体が細分化され難くなる。また0.05を越える場合は、含水ゲル状重合体に与える剪断力が小さくなり、含水ゲル状重合体が細分化され難くなる。

【0019】数1はi番目の回転軸において θ_i と z_i に関して二重積分し、それをすべての回転軸について総和することを表している。

【0020】本発明で用いられる回転腕または攪拌翼を有する反応容器は、生成する含水ゲル状重合体に回転腕または攪拌翼の回転により剪断力、切断力、細断力を与え得るものであれば特に制限はない。そのような反応容器として、各種の混練機、押しだし機、捏和機(ニーダー)等の剪断力の大きいものが挙げられ、特に図1に構造を示した双腕型ニーダーのようなものが好ましい。

【0021】図1に双腕型ニーダーの場合の各寸法を示したが、このような双腕型ニーダーにおいては、回転腕の先端が反応容器内で回転軸と直行しない反応容器内壁に接近して動く時の回転半径 $R_i(z_i)$ および回転腕の先端と反応容器内壁との間隙 $C_i(z_i, \theta_i)$ が z_i にかかわらず一定であり、しかも $C_i(z_i, \theta_i)$ が十分に小さい状態を保持して回転腕が動く角度つまり有効な剪断力が生じる角度が図1の場合 ϕ というように限られる場合が多い。そのような場合、数1は数2のように簡略化して表される。

【0022】

【数2】

れ、過乾燥ということがなくなり、粉碎時の微粉の発生が抑えられる。微粉発生が抑制されることにより環境衛生上の問題が生じなくなるのである。

【0024】本発明で用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体としては、水に溶解性のエチレン性不飽和単量体であれば特に制限されず、例えば(メタ)アクリル酸、イタコン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸等の酸基含有単量体；該酸基含有単量体の金属塩、アンモニウム塩またはアミン塩；(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等のノニオン性親水基含有単量体；ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアミノ基含有単量体；該アミノ基含有単量体の4級化物等を挙げることができ、これらの群から選ばれる一種または二種以上を用いることができる。好ましい単量体は酸基含有単量体であり、特に好ましくはアクリル酸及びメタ

クリル酸並びにそれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩である。また本発明において得られる含水ゲル状重合体の性能を著しく損なわない範囲で他の単量体を併用しても良い。

【0025】本発明で用いられる架橋剤は、重合時に架橋構造を形成させるためのものであり、そのようなものとしては、分子内に不飽和結合を2個以上有する化合物、水溶性エチレン性不飽和単量体有する酸基、ヒドロキシ基、アミノ基等の官能基と反応する基を分子内に2個以上有する化合物、分子内に不飽和結合と単量体の官能基と反応する基をそれぞれ1個以上有する化合物、分子内に単量体の官能基と反応する点を2個以上有する化合物、または単量体成分が重合する際にグラフト結合等により架橋構造を形成しうる親水性高分子等を挙げることができる。

【0026】これらの架橋剤の例としては、例えばN,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド等の多価(メタ)アクリルアミド化合物；(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンアクリレートメタクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等の多価(メタ)アクリレート；トリアリルアミン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルホスフェート等の

多価アリル化合物；(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等の多価グリシジル化合物；2,4-トルイレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；ポリオキサゾリン化合物；N-メチロール(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート等の反応基含有(メタ)アクリルアミドまたは(メタ)アクリレート；塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム等の多価金属塩；デンプン、セルロース、ポリビニルアルコール等の親水性高分子などを挙げることができる。これらの群から選ばれる一種または互いに反応しないもの同士の種類以上を用いることができる。

【0027】これらの架橋剤の使用量は特に制限はないが、含水ゲル状重合体が吸水性樹脂の場合は、水溶性エチレン性不飽和単量体に対して、0.001~10重量%、好ましくは、0.005~5重量%の範囲で使用される。使用量が0.001重量%未満では、得られる含水ゲル状重合体の架橋密度が小さくなり、未架橋部分が著しく多くなって、含水ゲル状重合体が細分化されにくくなる。また10重量%を越える量では、得られる吸水性樹脂の吸水倍率が著しく小さいものになってしまう。

【0028】本発明における水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の単量体濃度は、30~80重量%の範囲である。単量体濃度が30重量%未満では生産性が悪くなり、80重量%を越えると得られる含水ゲル状重合体の粒度が大きくなったり、重合の制御が困難になったりする。

【0029】本発明における単量体水溶液を重合する方法としては、通常の重合方法を用いることができる。そのようなものとして、例えば、ラジカル重合法や活性エネルギー線による重合法を挙げることができるが、水溶性ラジカル重合開始剤を用いる方法が好ましい。水溶性ラジカル重合開始剤としては、公知のものを使用でき、そのようなものとして例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；過酸化水素、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等の過氧化物；2,2'-アゾビス-2-アミジノプロパン塩酸塩等の水溶性アゾ化合物等を挙げることができる。さらにこれらと亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ硫酸塩、1-アスコルビン酸等と組み合わせて、レドックス開始剤として用いても良い。これら重合開始剤の使用量は特に限定されないが、通常単量体成分に対して0.001~10重量%、好ましくは0.002~5重量%である。

【0030】本発明で用いられる回転腕または攪拌翼を有する反応容器は、生成する含水ゲル状重合体に回転腕または攪拌翼の回転により剪断力、切断力、細断力と与

え得るものである必要がある。そのような反応容器としては、各種の混練機、押しだし機、捏和機（ニーダー）等の剪断力の大きいものが必要である。好ましくはニーダーのようなもの、特に双腕型ニーダーのようなものが挙げられる。

【0031】双腕型ニーダーを使用するに際しては、2本の回転軸の回転腕を互いに等速または不等速に回転して使用する。回転軸の回転腕はシグマ型、S型、パンパリー型等何れでも使用できる。反応容器には単量体水溶液を加熱したり、重合熱を除去するためにジャケットを設けることが好ましい。さらに反応容器は減圧できることが望ましい。

【0032】本発明における最も重要な要件は、数1で定義されたHの値が0.0005～1.0、好ましくは0.001～0.3の範囲で重合することである。この範囲で重合することにより含水ゲル状重合体の粒径を好ましい範囲に調整できる。Hの値が0.0005未満の時は、含水ゲル状重合体の粗粒量が増大し、Hの値が1.0を越える時は微粉量が増えるばかりではなく、得られる重合体の可溶部分が増大するという性能の劣化が認められる場合がある。

【0033】上記要件に加えて、重合を減圧下で行うことにより、さらに粗粒量が減少して乾燥が容易になるばかりでなく、乾燥後の粉碎も簡単あるいは不要になり微粉の発生が抑えられる。また得られる重合体の可溶部分も減少するので、減圧下で重合するのが好ましい。

【0034】重合を行う際の減圧度としては、1～500mmHgであることがさらに好ましい。反応容器内の圧力が1mmHg未満では、単量体が飛散したり、減圧能力の大きい減圧装置が必要となり経済的に不利となるばかりではなく、それに見合った効果が認められない。また500mmHgを越えると、減圧で重合する効果が発現しなくなる。

【0035】本発明において単量体水溶液を重合するに際し、得られる含水ゲル状重合体や吸水性樹脂の性能を適宜調整するため、重合反応に影響を与えない種々の添加剤を加えても良い。添加剤は重合に先立って予め単量体水溶液に添加しても良いし、重合の途中または重合後に添加しても良い。そのような添加剤としては、親水性繊維、有機微粒子や無機微粒子が挙げられる。例えば、親水性繊維としてパルプを単量体水溶液中に添加した場合、重合時に重合熱を除去する効果が向上するばかりでなく、粉碎時に発生する微粉の量が減少し、また得られた吸水性樹脂の吸水速度も大きくなる。

【0036】本発明で得られる含水ゲル状重合体はさらに表面架橋しても良い。本発明で得られる含水ゲル状重合体は粗粒が少なく、粒度分布も均一であるため、通常使われる表面架橋剤を添加しても均一に混合でき、均一に表面処理できる。特に本発明で得られる乾燥前の含水ゲル状重合体に表面架橋剤を添加した後、加熱乾燥し

て、乾燥と表面架橋を同時に行うことにより、プロセスを簡略化することも可能である。

【0037】本発明の実施に際して、必要に応じて、予め単量体水溶液や重合途中あるいは重合終了時に界面活性剤を添加しても良い。界面活性剤を添加することにより、含水ゲル状重合体粒子の相互の粘着性が少なくなり、反応容器からの排出や乾燥時の取り扱いが容易になる。そのような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアシルエステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ショ糖脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤；ラウリル酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム等のアニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの中から一種または二種以上を用いることができる。

【0038】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳述するが、本発明の範囲がこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例および比較例の

(1) 吸水倍率、(2) 可溶部分、(3) 残存単量体、(4) 粒度分布 は下記の方法に依った。

【0039】(1) 吸水倍率；吸水性樹脂粉末約0.2gを不織布製のティーバック式袋(40mmX150mm)に均一にいれ、0.9%食塩水に浸漬し、30分後の重量を測定した。ティーバック式袋のみを浸漬した場合の吸水倍率をブランクとし、数3に従って吸水性樹脂粉末の吸水倍率を求めた。

【0040】

【数3】

吸水後重量(g) - ブランク(g)

吸水倍率 =

吸水性樹脂粉末(g)

【0041】(2) 可溶部分；吸水性樹脂粉末0.5gを1000mlの脱イオン水中に分散し、12時間攪拌後、濾紙で濾過し、濾液の固形分を測定して数4に従って可溶部分を求めた。

【0042】

【数4】

液の重量(g) X 濾液の固形分(重量%)

可溶部分 =

吸水性樹脂粉末(g)

【0043】(3) 残存単量体；吸水性樹脂粉末0.5gを1000mlの脱イオン水中に分散し、2時間攪拌後、分散液を濾紙で濾過し、濾液中の残存単量体量を高速液体クロマトグラフィを用いて測定した。その測定値

13

より吸水性樹脂粉末中の残存単量体量を求めた。

【0044】(4) 粒度分布; J I S 標準篩に依った。

【0045】

【実施例1】内容量が20リットルで、シグマ型の回転腕を有する等速回転の回転軸が2本ある蓋付きジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーを反応容器に用いた。この反応容器における回転腕の回転半径は一定で73mm、回転腕が反応容器内で反応容器内壁に接近して動くときの間隙は一定で1.5mm、その間隙を保って回転腕が動くことにより有効な剪断が行われる幅および角度がそれぞれ一定で360mmおよび2.52radであり、これを用いて重合を行った。

【0046】該ニーダー中に75モル%が苛性ソーダにより中和された部分中和アクリル酸2957.6g、メチレンビスアクリルアミド1.54gおよび水4969gからなる単量体水溶液を投入し、窒素ガスを吹き込み反応系内を窒素置換した。

【0047】次いで2本のシグマ型回転腕を0.83rpsの速度で回転させ、ジャケットに30℃の温水を通して加熱しながら、重合開始剤として12重量%過硫酸カリウム水溶液33.4gと0.5重量%1-アスコルビン酸水溶液33.4gを添加した。重合開始剤を添加して1分後に重合が開始した。重合の進行に伴い生成する含水ゲル状重合体は、回転腕の回転により次第に細分化された。

【0048】重合時の数1で定義したHの値は、このニーダーの場合には簡略化された数2で与えられ、0.041であった。重合が開始してから100分後に蓋をはずして含水ゲル状重合体を取り出した。

【0049】含水ゲル状重合体を150℃で2時間熱風乾燥し、得られた乾燥物中の凝集体を軽く解して粒度分布を測定したところ、4.7メッシュ篩上品が全量に対して24重量%あった。

【0050】この乾燥物をコーヒーマイルを用いて、すべて20メッシュ篩通過品になるまで粉砕して吸水性樹脂粉末を得た。得られた吸水性樹脂粉末の粒度分布を測定したところ、100メッシュ篩を通過する微粉量は9重量%であった。また、吸水倍率は5.2倍、可溶部分は12重量%、残存単量体量は400ppmであった。結果を表1に示した。

【0051】

【実施例2】実施例1におけるシグマ型の回転腕の代わりに、バンバリー型の回転腕を有する等速回転する回転軸が2本ある蓋付きジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーを用いて重合を行った。回転腕の回転半径は一定で73.5mm、回転腕が反応容器内で反応容器内壁に接近して動くときの間隙も一定で1.0mm、その間隙を保って回転腕が動くことにより有効な剪断が行われる幅および角度はそれぞれ一定で420mmおよび3.14radであった。

14

【0052】実施例1における架橋剤としてのメチレンビスアクリルアミドに替えてトリメチロールプロパントリアクリレート3.46gを用いた以外は、実施例1と同様に重合を行った。

【0053】数1で定義したHの値は0.046であった。重合が開始してから100分後に蓋をはずして含水ゲル状重合体を取り出した。

【0054】含水ゲル状重合体を150℃で2時間熱風乾燥し、得られた乾燥物中の凝集体を軽く解して粒度分布を測定したところ、4.7メッシュ篩上品が全量に対して19重量%あった。

【0055】この乾燥物をコーヒーマイルを用いて、すべて20メッシュ篩通過品になるまで粉砕して吸水性樹脂粉末を得た。得られた吸水性樹脂粉末の粒度分布を測定したところ、100メッシュ篩を通過する微粉量は9重量%であった。また、吸水倍率は5.4倍、可溶部分は13重量%、残存単量体量は420ppmであった。結果を表1に示した。

【0056】

【実施例3】実施例1において、重合開始と同時に反応系内の圧力を100mmHgにする以外は実施例1と同様にして重合した。数1で定義したHの値は0.041であった。重合が開始してから50分後にニーダーの系内を常圧に戻し、さらに50分間常圧で熟成を行った後、蓋をはずして含水ゲル状重合体を取り出した。

【0057】含水ゲル状重合体を150℃で2時間熱風乾燥し、得られた乾燥物中の凝集体を軽く解して粒度分布を測定したところ、4.7メッシュ篩上品が全量に対して14重量%あった。

【0058】この乾燥物をコーヒーマイルを用いて、すべて20メッシュ篩通過品になるまで粉砕し、吸水性樹脂粉末を得た。得られた吸水性樹脂粉末の粒度分布を測定したところ、100メッシュ篩を通過する微粉量は5重量%であった。また、吸水倍率は5.7倍、可溶部分は10重量%、残存単量体量は410ppmであった。結果を表1に示した。

【0059】

【実施例4】内容量が10リットルで、シグマ型の回転腕を有する等速回転の回転軸が2本ある蓋付きジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーを反応容器に用いた。この反応容器における回転腕の回転半径は一定で60mm、回転腕が反応容器内で反応容器内壁に接近して動くときの間隙は一定で1.5mm、その間隙を保って回転腕が動くことにより有効な剪断が行われる幅および角度がそれぞれ一定で220mmおよび2.52radであり、これを用いて重合を行った。

【0060】ジャケットに16℃の冷却水を通水しながら、該ニーダー中に苛性ソーダ527.3gおよび水1253.3gを投入して、苛性ソーダ水溶液を調製し、それに、アクリル酸1103.4gを滴下して中和を行

った。得られた部分中和アクリル酸水溶液に粉碎バルブ（山陽国策バルブ社製；KCフロックW-100）14.7.9gを分散させ、さらにアクリル酸100gにメチレンビスアクリルアミド0.9gを溶解させたものを添加・混合した。これに窒素ガスを吹き込み、反応系内を窒素置換した。

【0061】次いで2本のシグマ型回転腕を1.17 rpsの速度で回転させ、ジャケットに16℃の温水を通しながら、重合開始剤として12重量%過硫酸カリウム水溶液16.7gと0.2重量%1-アスコルビン酸水溶液16.7gを添加した。重合開始剤を添加して1分後に重合が開始した。重合開始と同時に反応系内の圧力を100mmHgにした。

【0062】重合時の数1で定義したHの値は0.027であった。重合が開始してから60分後にニーダーの系内を常圧に戻し、蓋をはずして含水ゲル状重合体を取り出した。

【0063】含水ゲル状重合体を120℃で2時間熱風乾燥し、得られた乾燥物中の凝集体を軽く解して粒度分布を測定したところ、4.7メッシュ篩上品が全量に対して32重量%であった。

【0064】この乾燥物をコーヒーミルを用いて、すべて20メッシュ篩通過品になるまで粉碎して吸水性樹脂粉末を得た。得られた吸水性樹脂粉末の粒度分布を測定したところ、100メッシュ篩を通過する微粉量は7重量%であった。また、吸水倍率は37倍、可溶部分は1.1重量%、残存単量体量は510ppmであった。結果を表1に示した。

【0065】

【実施例5】実施例1におけるメチレンビスアクリルアミドに替えてポリエチレングリコールジアクリレート（平均分子量522.6）6.11gを用いたのと、重合開始と同時に反応系内の圧力を100mmHgにした以外は、実施例1と同様にして重合した。

【0066】数1で定義したHの値は0.041であった。重合が開始してから35分後にニーダーの系内を常圧に戻し、蓋をはずして含水ゲル状重合体を取り出した。

【0067】得られた含水ゲル状重合体を、攪拌装置の付いた減圧乾燥機で80℃、100mmHgで120分減圧乾燥し、含水率を24重量%としたのち、さらに120℃で1時間熱風乾燥した。得られた乾燥物中の凝集体を軽く解して粒度分布を測定したところ、4.7メッシュ篩上品が全量に対して16重量%であった。

【0068】この乾燥物をコーヒーミルを用いて、すべて20メッシュ篩通過品になるまで粉碎して吸水性樹脂粉末を得た。得られた吸水性樹脂粉末の粒度分布を測定したところ、100メッシュ篩を通過する微粉量は5重量%であった。また、吸水倍率は56倍、可溶部分は9.7重量%、残存単量体量は170ppmであった。

結果を表1に示した。

【0069】

【実施例6】実施例5と同様に減圧下で重合を行い、重合が開始してから35分後にポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム（花王製の商品名エマール20C）を14.8g添加し、さらに減圧下で115分間、80℃で含水ゲル状重合体の水分を除去した。次にニーダーの系内を常圧に戻し、蓋をはずして含水ゲル状重合体を取り出した。得られた含水ゲル状重合体の含水率は15重量%であった。これをさらに120℃で1時間熱風乾燥した。

【0070】得られた乾燥物中の凝集体を軽く解して粒度分布を測定したところ、4.7メッシュ篩上品が全量に対して13重量%あった。

【0071】この乾燥物をコーヒーミルを用いて、すべて20メッシュ篩通過品になるまで粉碎して吸水性樹脂粉末を得た。得られた吸水性樹脂粉末の粒度分布を測定したところ、100メッシュ篩を通過する微粉量は4重量%であった。また、吸水倍率は55倍、可溶部分は9.0重量%、残存単量体量は180ppmであった。結果を表1に示した。

【0072】

【比較例1】内容量が20リットルで、シグマ型の回転腕を有する等速回転の回転軸が2本ある蓋付きジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーを反応容器に用いた。この反応容器における回転腕の回転半径は一定で36.5mm、回転腕が反応容器内で反応容器内壁に接近して動くときの間隙は一定で1.5mm、その間隙を保って回転腕が動くことにより有効な剪断が行われる幅および角度がそれぞれ一定で360mmおよび2.52radであり、これを用いて重合を行った。

【0073】該ニーダー中に75モル%が苛性ソーダにより中和された部分中和アクリル酸3922.8g、トリメチロールプロパントリアクリレート4.59gおよび水6591gからなる単量体水溶液を投入し、窒素ガスを吹き込み反応系内を窒素置換した。次いで2本のシグマ型回転腕を0.17rpsの速度で回転させ、ジャケットに30℃の温水を通して加熱しながら、重合開始剤として12重量%過硫酸カリウム水溶液44.3gと0.5重量%1-アスコルビン酸水溶液44.3gを添加した。重合開始剤を添加して1分後に重合が開始した。重合の進行に伴い生成する含水ゲル状重合体は、回転腕の回転により次第に細分化された。

【0074】重合時の数1で定義したHの値は0.00016であった。重合が開始してから100分後に蓋をはずして含水ゲル状重合体を取り出し、150℃で2時間熱風乾燥した。未乾燥部分がなかったので、さらに150℃で2時間熱風乾燥した。

【0075】得られた乾燥物中の凝集体を軽く解して粒度分布を測定したところ、4.7メッシュ篩上品が全量

に対して77重量%あった。

【0076】この乾燥物をコーヒーミルを用いて、すべて20メッシュ篩通過品になるまで粉碎して吸水性樹脂粉末を得た。得られた吸水性樹脂粉末の粒度分布を測定したところ、100メッシュ篩を通過する微粉量は18重量%であった。また、吸水倍率は55倍、可溶部分は16重量%、残存単量体量は430ppmであった。結果を表1に示した。

【0077】

【比較例2】内容量が20リットルで、シグマ型の回転腕を有する等速回転の回転軸が2本ある蓋付きジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーを反応容器に用いた。この反応容器における回転腕の回転半径は一定で83mm、回転腕が反応容器内で反応容器内壁に接近して動くときの間隙は一定で1.5mm、その間隙を保って回転腕が動くことにより有効な剪断が行われる幅および角度がそれぞれ一定で360mmおよび2.52radであり、これを用いて重合を行った。

【0078】該ニーダー中に75モル%が苛性ソーダにより中和された部分中和アクリル酸2957.6g、トリメチロールプロパントリアクリレート3.46gおよび水4969gからなる単量体水溶液を投入し、窒素ガスを吹き込み反応系内を窒素置換した。

【0079】次いで2本のシグマ型回転腕を4.17rpsの速度で回転させ、ジャケットに30℃の温水を通

して加熱しながら、重合開始剤として12重量%過硫酸カリウム水溶液33.4gと0.5重量%1-アスコルビン酸水溶液33.4gを添加した。重合開始剤を添加して1分後に重合が開始した。重合の進行に伴い生成する含水ゲル状重合体は、回転腕の回転により細分化されずロール状に回転腕に巻き付いた後、沸騰が起こり回転腕から外れて少し細分化された。

【0080】重合時の数1で定義したHの値は1.5であった。重合が開始してから100分後に蓋をはずして含水ゲル状重合体を取り出し、150℃で2時間熱風乾燥した。未乾燥部分があったので、さらに150℃で3時間熱風乾燥した。

【0081】得られた乾燥物は、大きな塊がほとんどであり、粒度分布を測定したところ、4.7メッシュ篩上品が全量に対して100重量%あった。

【0082】この乾燥物を卓上粉碎機を用いて、すべて20メッシュ篩通過品になるまで粉碎して吸水性樹脂粉末を得た。得られた吸水性樹脂粉末の粒度分布を測定したところ、100メッシュ篩を通過する微粉量は28重量%であった。また、吸水倍率は59倍、可溶部分は21重量%、残存単量体量は450ppmであった。結果を表1に示した。

【0083】

【表1】

	粉碎前乾燥物の4.7メッシュ篩上品量 (wt%)	得られた吸水性樹脂粉末				重合時における数1のHの値
		100メッシュ通過品量 (wt%)	吸水倍率 (倍)	可溶部分 (wt%)	残存単量体 (ppm)	
実施例1	24	9	52	12	400	0.041
実施例2	19	9	54	13	420	0.046
実施例3	14	5	57	10	410	0.041
実施例4	32	7	37	1.0	510	0.027
実施例5	16	5	56	9.7	170	0.041
実施例6	13	4	55	8.0	180	0.041
比較例1	77	18	55	16	430	0.00016
比較例2	100	28	59	21	450	1.5

【0084】

【発明の効果】本発明の方法によれば、粗粒の極めて少なく粒度の小さい揃った含水ゲル状重合体が高生産性で容易に得られる。したがって、含水ゲル状重合体の乾燥時間が短縮され、粉碎も殆ど不要なくらいに粒度が揃っているために粉碎の負荷も小さくできるので、微粉の発生も著しく少ない。さらに得られる含水ゲル状重合体を

乾燥した製品たとえば吸水性樹脂は、可溶部分が少なく吸水能も高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における反応容器として好適に用いられる双腕型ニーダーの構造を示す説明図であり、(A)は正面から内部の回転腕を透視して示したものであり、(B)は側面から回転腕の先端の回転軌跡を透視して示

19

20

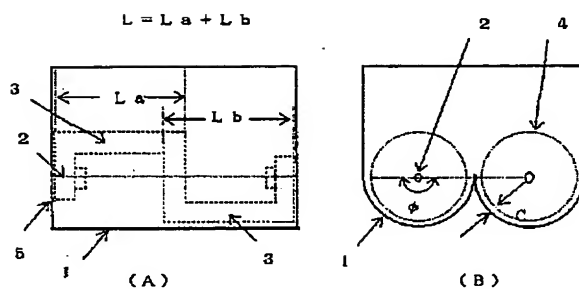
したものである。

【符号の説明】

- 1 回転軸と直行しない反応容器内壁
2 回転軸
3 回転腕

- 4 回転腕の回転軌跡
5 回転軸のついている反応容器内壁
L 回転腕の先端の幅
C 回転腕の先端と反応容器内壁との間隙
 ϕ 有効な剪断力が生じる角度

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 原田 信幸
大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 日本触
媒化学工業株式会社 中央研究所内

(72) 発明者 下村 忠生
大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 日本触
媒化学工業株式会社 中央研究所内

(58) 調査した分野(Int. Cl.⁶, D B 名)
C08F 2/10

MENU

SEARCH

INDEX

JAPANESE

1 / 1

JP 2966539

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-255701

(43)Date of publication of application : 10.09.1992

(51)Int.Cl.

C08F 2/10

C08F 2/00

(21)Application number : 03-016293

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 07.02.1991

(72)Inventor : KIMURA KAZUMASA
OKAMOTO KOICHI
SUMINAGA NORISUKE
HARADA NOBUYUKI
SHIMOMURA TADAO

(54) PRODUCTION OF WATER-CONTAINING GEL POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable production of the subject water-containing gel polymer low in content of crude particles and free from remarkable generation of fine powder in crushing after drying.

CONSTITUTION: In polymerization of an aqueous monomer solution generating a water-containing gel polymer by polymerization in a reactor while dividing it into fine particles using a shearing force generated from rotation of an agitating arm or an agitating element, the polymerization is carried out in a shearing condition where a function shown by the amount of charged aqueous monomer solution, the rotational radius of the agitating arm or the agitating element, the rotational number thereof, the width thereof and the gap between the agitating arm or the agitating element producing the shearing force by its rotation and the inner wall of the reactor is within a specified range.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]